Ueber

Pyrazolin- und Trimethylenderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

Hans Dessauer
aus Aschaffenburg.

München.
Buchdruckerei von M. Ernst.
1892.

Ueber

Pyrazolin- und Trimethylenderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

Hans Dessauer

aus Aschaffenburg.

München.

Buchdruckerei von M. Ernst

1892

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548828_0091

Seinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. Eduard Buchner für seine Anregung und liebenswürdige Unterstützung, sowie meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor A. v. Baeyer für das meinen Studien geschenkte Interesse meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die Thatsache, dass sich die Ester ungesättigter Säuren mit Diazoessigester zu wohlbeständigen stickstoffhaltigen Additionsprodukten vereinigen, wurde von Th. Curtius und E. Buchner schon vor längerer Zeit aufgefunden.[1]) Für eine grosse Anzahl ungesättigter Säureester wurde diese Reaktion bewiesen, wie für:

Acetylendicarbonsäureester
Phenylpropiolsäureester
Akrylsäureester
Fumarsäureester
Maleïnsäureester
Akonitsäureester
Itakonsäureester
Citrakonsäureester
Zimmtsäureester
Bezalacetessigester u. a. m.

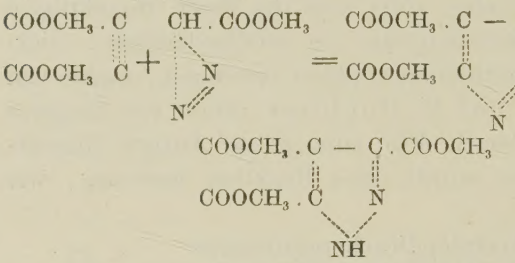
Ein grosser Teil dieser neuen Verbindungen ist durch die merkwürdige Eigenschaft ausgezeichnet, beim Erhitzen den Gesammtstickstoffgehalt leicht abzuspalten und in Trimethylenderivate überzugehen.

Ueber die Constitution der bei der Addition entstehenden stickstoffhaltigen Körper war bisher noch nichts bekannt. Auf Veranlassung des Herrn Dr. Ed. Buchner habe ich es unternommen, speziell die aus Zimmtaether und Diazoessigaether entstehenden Produkte zu untersuchen und ihre Constitution klarzustellen.

[1]) Ber. Chem. Ges. 21. 2637.

Die Additionen erfolgen sämmtlich meist glatt ohne Stickstoffentwicklung.

Für die Säureester mit Acetylenbindung, wie für Acetylendicarbonsäureester, hat E. Buchner den Beweis erbracht, dass beide sich unter Bildung eines Pyrazolringes vereinigen.



Pyrazoltricarbonsäureester

In zweiter Phase müssen wir eine Wanderung des Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff zum Stickstoff annehmen, da sich in dem resultirenden Reactionsprodukte stets eine Imidogruppe nachweisen lässt. Die Gruppe — N = N . CH = lagert sich in — NH — N = C = um, wie es in obigen Formeln veranschaulicht ist.

In der Literatur sind ja verschiedene derartige Fälle verzeichnet, wo eine ähnliche Wanderung des Wasserstoffatoms eintritt.[1])

Oben genannter Forscher war im Stande, die erhaltene Verbindung in Pyrazol überzuführen, welches sich identisch erwies mit dem von Balbiano[2]) auf ganz andere Weise erhaltenen.

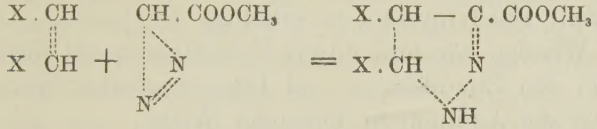
Analog dieser Addition konnte man nun auch annehmen, dass die von Säuren mit Aethylenbindung und Diazoessigaether ganz ähnlich verlaufe, besonders,

---

[1]) Ber. Chem. Ges. 21. 1697. 23, 3385.

[2]) Buchner, Habilitationsschrift, München, Pag. 10 und Ber. Chem. Ges. XXIII. 1103.

da auch hier in der resultirenden Verbindung eine Imidogruppe nachweisbar ist.



Sehen wir einstweilen von den Seitenketten ab und betrachten wir den Ring, so unterscheidet sich diese Verbindung von dem vorhin beschriebenen Pyrazolringe durch den Mehrgehalt zweier Wasserstoffatome. Auf Grund der Entstehungsweise müssen wir ihn also als ein Dihydropyrazolderivat bezeichnen oder, wenn wir die Knorr'sche [1]) Nomenclatur anwenden, als Pyrazolinderivat.

In der That entfärbt die Verbindung, in wässeriger mit Soda versetzter Lösung, sofort Permanganat in der Kälte, während die Pyrazolderivate nicht angegriffen werden; einen Unterschied, wie ihn v. Baeyer auch für die Terephtalsäure und Dihydroterephtalsäure nachgewiesen. [2])

Dagegen zeigten sich die Pyrazolinderivate höchst unbeständig beim Erhitzen. Während die Pyrazolderivate ganz intact bleiben, zerfallen diese glatt in Stickstoff und einen neuen Säureaether, der sich bei näherer Untersuchung als Trimethylenderivat erwies.

Auch gegen Mineralsäuren sind sie unbeständig, beim Erhitzen z. B. mit Schwefelsäure wurde Hydrazinsulfat erhalten.

Durch dieses verschiedene Verhalten der Pyrazol- und Pyrazolinderivate konnte leicht die Vermuthung entstehen, dass sie wesentlich anders constituirt seien.

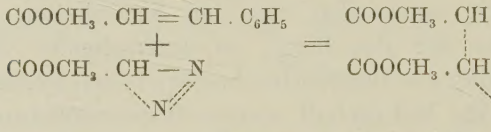
Diese Zweifel wurden jedoch bald behoben, als es gelang durch trockene Destillation der Silbersalze der

[1]) Ann. Chem. Pharm. 238. 144.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 245. 146.

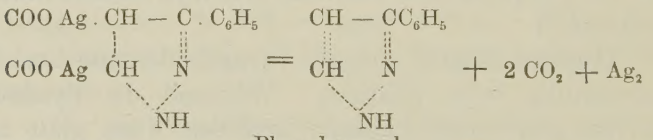
Pyrazolinderivate das Pyrazol, resp. wenn wir uns in obigen Formeln eine X-Gruppe durch Phenyl ersetzt denken, Phenylpyrazol zu erhalten.

Wenden wir nun unsere Erfahrungen auf die Addition von Zimmtaether und Diazoessigaether an, so erfolgt die Addition in folgender Weise:



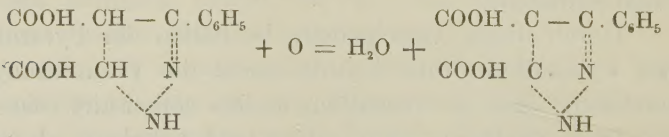
Phenylpyrazolindicarbonsäuremethylester.

Durch Verseifung desselben, Ueberführung der Säure in das Silbersalz und schliesslich durch trockene Destillation nach der von W. Königs[1]) angegebenen Methode wurde das Phenylpyrazol erhalten, ein äusserst beständiger, in seidenglänzenden Blättchen krystallisirter Körper, welcher von Permanganat in alkalischer Lösung nicht angegriffen und, ohne sich zu zersetzen, destillirt werden kann.



Phenylpyrazol

Schliesslich gelang es auch noch, die Phenylpyrazolindicarbonsäure durch Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung in die Phenylpyrazoldicarbonsäure überzuführen.

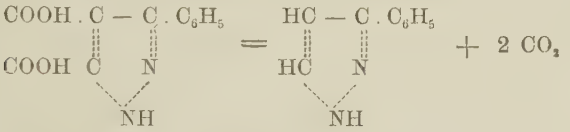


welche die Eigenschaften eines Pyrazolderivates völlig zeigt.

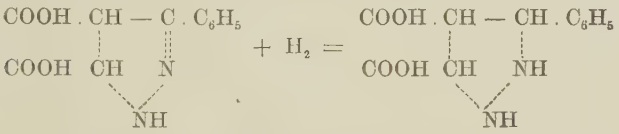
---

[1]) Ber. Chem. Ges. 16. 2153 Anm. u. 24. 3589.

Sie ist beständig gegen Permanganat in alkalischer Lösung, was die Phenylpyrazolindicarbonsäure nicht ist; beim Erhitzen spaltet sie, genau so, wie Buchner dies bei der Pyrazoltricarbonsäure [1]) gefunden, Kohlensäure ab und man erhält das nämliche Phenylpyrazol, wie aus dem phenylpyrazolindicarbonsauren Silber.



Behandelt man die Phenylpyrazolindicarbonsäure in der Kälte in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam, so gelingt es, die Phenylpyrazolidindicarbonsäure zu erhalten.



eine Säure, welche im Vergleich zur Phenylpyrazoldicarbonsäure vier Wasserstoffatome mehr enthält.

Merkwürdig ist jedoch, dass bei fortschreitender Hydrirung die Beständigkeit abnimmt. Beim Erhitzen spaltet die Phenylpyrazolsäure Kohlensäure ab unter Bildung von Phenylpyrazol.

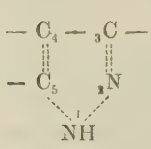
Kocht man die Phenylpyrazolindicarbonsäure längere Zeit mit Wasser, tritt Gelbfärbung ein, beim Erhitzen zersetzt sich der Ester unter Abspaltung seines Stickstoffes. Die Phenylpyrazolidindicarbonsäure färbt sich bei längerer Berührung mit Wasser gelb; in schwach saurer Lösung kann man sogar Gasentwicklung bemerken. Das Silbersalz, ein weisser flockiger Niederschlag, färbt sich schon nach wenigen Augenblicken braun.

---

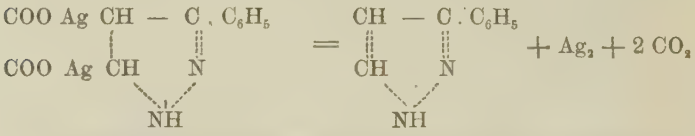
[1]) Ber. Chem. Ges. 21. 2640.

Diese Unbeständigkeit erinnert an die Angaben von Hantzsch[1]) bei der Hydrocollidindicarbonsäure, die nur als Ester bekannt ist, im Vergleich zu der Collidindicarborsäure.

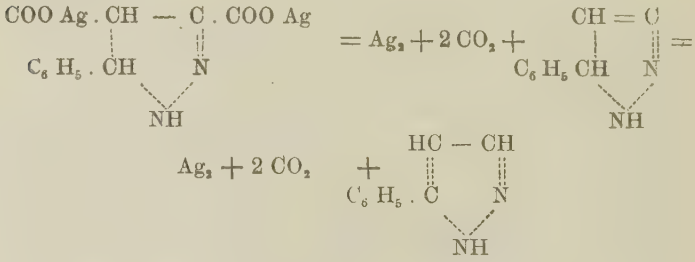
Was nun die Stellung der Phenylgruppe anbetrifft, so ist es zunächst ausser aller Frage, wie sich ja aus der Synthese ergibt, dass sie nur an ein Kohlenstoffatom und nicht an ein Stickstoffatom gebunden sein kann. Es bleiben also nur die Stellungen



3, 4 und 5 übrig. Von diesen ist nun am wahrscheinlichsten, dass das Phenyl an 3 sitzt. Man kann sich nur auf diese Weise das so leichte Entstehen des Phenylpyrazols aus dem phenylpyrazolindicarbonsauren Silber erklären.



Würde beispielsweise die Phenylgruppe die Stellung 5 einnehmen, so müsste hier schliesslich noch eine Umlagerung eintreten



wie aus obigen Formeln leicht zu ersehen ist.

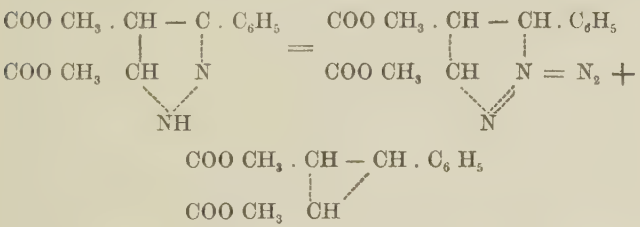
Eine andere Stellung im Ringe nimmt offenbar die Phenylgruppe des aus Phenylpropiolsäureester und Diazoessigaether erhaltenen Phenylpyrazoldicarbonsäure-

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 215, 11 u. 26.

esters [1]) ein und folglich auch in dem hieraus dargestellten Phenylpyrazol. Beide Phenylpyrazole sind isomer, sie zeigen einen grossen Unterschied im Schmelzpunkt; auch durch ihre verschiedene Löslichkeit im Wasser zeichnen sie sich aus.

Isomer ist dasselbe ferner noch mit dem von Balbiano [2]) aus Phenylhydrazin und Epichlorhydrin, von Knorr und Laubmann [3]) aus 1 Phenylpyrazol 3.4.5 Tricarbonsäure dargestellten am Stickstoff substituirten 1 Phenylpyrazol vom Schmelzpunkt + 11°.

Wie schon angegeben, zerfällt der Phenylpyrazolindicarbonsäureaether beim Erhitzen glatt in Stickstoff und eine, bei der Untersuchung als Phenyltrimethylenderivat erkannte, Verbindung. Der Vorgang beim Zerfall derselben lässt sich durch folgende Formeln veranschaulichen:



Zuerst bildet sich der Pseudopyrazolring, der die Gruppe — N = N — CH = enthält, zurück, dann zerfällt das Molecül unter Stickstoffabspaltung und Entstehen einer neuen Kohlenstoffbindung. Die durch Verseifung des Esters erhaltene Phenyltrimethylendicarbonsäure wurde einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Ihr Verhalten gegen Permanganat in alkalischer

---

[1]) Buchner, Habilitationsschr. Pag. 37.
[2]) Gazetta chim. ital. 17. 177.
[3]) Ber. Chem. Ges. 22. 180.

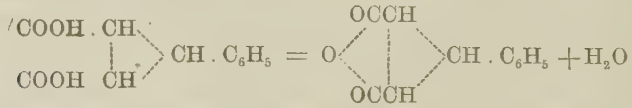
Lösung, nach der von Baeyer[1]) angegebenen Methode, um ungesättigte von gesättigten Säuren u. s. w., zu unterscheiden, hat Buchner[2]) schon untersucht und kann ich ihre absolute Beständigkeit hiegegen nur bestätigen.

Durch Kochen mit der dreihundertfachen Menge Natriumamalgam von $2^1/_2$ % wurde die Säure ebenfalls nicht verändert. Auch zeigte Brom in Eisessiglösung keine Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur; selbst nachdem zwei Stunden im geschlossenen Rohr im siedenden Wasserbade erhitzt worden war, konnte aus der, auch in der Farbe unveränderten Lösung, die ursprüngliche Säure rein wiedererhalten werden.

Bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure wirkte bei gewöhnlicher Temperatur auch nicht ein; wurden beide Säuren jedoch im zugeschmolzenen Rohre zwei Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt, fand völlige Zersetzung unter Kohleausscheidung statt.

Dies Verhalten der Phenyltrimethylendicarbonsäure dürfte das Vorliegen eines Trimethylenderivates wohl bestätigen und die Annahme, es seien ungesättigte Kohlenstoffaffinitäten vorhanden, völlig ausschliessen.

Erhitzt man die Säure in Vacuum, so destillirt eine neue Verbindung über, die bei näherer Untersuchung als das Phenyltrimethylendicarbonsäureanhydrid erkannt wurde.



Durch Auflösen in heisser Sodalösung, Fällen mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus Wasser, konnte es in die ursprüngliche Phenyltrimethylendicarbonsäure übergeführt werden.

---

[1]) Ann. Chem. u. Ph. 245. 148.

[2]) Buchner B. Chem. Ges. 21. 2643.

In vorliegender Säure müssen, wie aus der Synthese hervorgeht, die drei substituirenden Gruppen symmetrisch verteilt sein. Betreff der geometrischen Lage ist aus der leichten Anhydridbildung zu schliessen, dass beide Carboxylgruppen auf der nämlichen Ringebene sich befinden.

Versuche, ein geometrisches Isomere zu erhalten, hatten bis jetzt nur sehr wenig Erfolg.

Mit Salzsäure im geschlossenen Rohre erhitzt, zersetzte sich die Phenyltrimethylendicarbonsäure bei einer Temperatur von 230° unter Ausscheidung von Kohle; bei 180° wurden nur ölige Producte erhalten. — Im geschlossenen Rohre, aus dem die Luft vorher durch Kohlensäure vertrieben, mehrere Stunden auf 220° im Oelbade erhitzt, gab neben öligem Producte, nur unveränderte Säure. — Durch Erhitzen unter Durchleiten eines langsamen Kohlensäurestromes im Metallbade auf 220—230° entstand das Anhydrid. Nur in ganz geringer, zur weiteren Untersuchung nicht ausreichender Menge, konnte eine Säure vom Schmelzpunkt 98° erhalten werden, welche vielleicht das gesuchte Isomere vorstellt.

Auf synthetischem Wege liesse sich nun eine Phenyltrimethylentricarbonsäure darstellen, und es war auch zu erwarten, dass diese, ähnlich anderer zu dieser Klasse gehörigen Säuren, Kohlensäure abspalte und ev. in eine Phenyltrimethylendicarbonsäure übergehe. Ein Vergleich beider Säuren sollte nun deren Identität oder nahe Verwandtschaft feststellen.

Die Entstehung der Trimethylenderivate auf synthetischem Wege erfolgt durch Condensation von bromirten ungesättigten Säureestern mit Malonester bei Gegenwart von Natrium.

Auf diese Weise haben Conrad und Guthzeit[1])

[1]) Ber. Chem. Ges. 17. 1188.

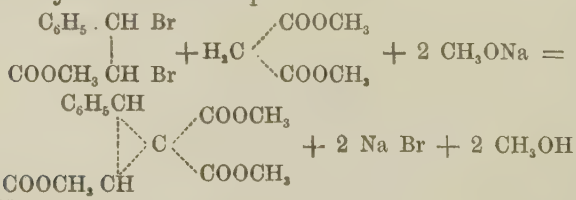
durch Einwirkung von α. β. Bibrompropionester und Natriummalonester den Trimethylentricarbonsäureester erhalten, der nach Ueberführen in die Säure durch Verseifung und Erhitzen derselben auf 180—190° unter Kohlensäureabspaltung in die Trimethylendicarbonsäure überging.

Perkin[1]) erhielt aus Natriummalonester und Bibrombernsteinsäureaether die Trimethylentetracarbonsäure und hieraus eine Trimethylentricarbonsäure.

Schacherl[2]) stellte aus Bibrommaleïnester und Natriummalonester eine Säure dar, welche er Propargylentetracarbonsäure nannte; aus dieser erhielt er durch Kohlensäureabspaltung die sogenannte Pseudoaconitsäure, welch' beide Säuren jedoch E. Buchner und H. Witter[3]) als Trimethylentetracarbonsäure resp. Trimethylentricarbonsäure identificiren konnten.

Durch Einwirkung von Natriummalonester auf Bibromzimmtaether war zu erwarten, dass sich der Phenyltrimethylentricarbonsäureester in einer den anderen Additionen analogen Weise bilde. Genau, wie diese, sollte er Kohlensäure abspalten und die Phenyltrimethylendicarbonsäure liefern, eine Annahme, die ihre Bestätigung nicht fand.

Die Addition verlief in der gewohnten Weise. Der Phenyltrimethylentricarbonsäureester wurde als sehr schön krystallisirter Körper erhalten.



[1]) Journ. of the Chem. Soc. 47. 822.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 229. 89.

[3]) H. Witter, Dissertat. München 1891. Pag. 30. u. Ber Chem. Ges. 23. 2584.

Die hieraus erhaltene Säure [1]) ist gegen Permanganat in alkalischer Lösung ausserordentlich beständig. Auch bei vierzehnstündigem Erhitzen mit Natriumamalgam bleibt die Säure unverändert erhalten; wodurch wohl der Nachweis erbracht sein dürfte, dass hier in der That ein Trimethylenderivat vorliegt. Der angegebene Verlauf der Reaction wurde durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult völlig bestätigt gefunden.

Die Stellung der Substituenten ergibt sich aus der Synthese. An einem Kohlenstoffatom des Ringes sind beide Wasserstoffatome durch Carboxyle ersetzt, während bei den beiden anderen Kohlenstoffatomen nur je ein Wasserstoff und zwar einmal durch Phenyl, das andere Mal durch Carboxyl ersetzt ist.

Erhitzt man diese Säure, wie Conrad, Perkin und Schacherl, resp. Witter, dies bei ihren betreffenden Säuren gleichfalls thaten, auf 180—200°, und destillirt hierauf im Vacuum, so erhält man eine neue, aus Wasser wunderschön krystallisirende Säure, in welcher wir die Phenyltrimethylendicarbonsäure vermuteten. Die Zahlen, die jedoch bei der Verbrennung gefunden wurden, stimmten für eine — monocarbonsäure. Ausserdem zeigte sie ein eigenthümliches Verhalten, welches eher auf eine ungesättigte Säure, als auf ein Trimethylenderivat hindeutete, eine Vermutung, die sich nach vielen Versuchen als richtig erwies.

Gegen Permanganat in alkal. Lösung war die neue Säure ausserordentlich unbeständig, Brom wurde in Schwefelkohlenstofflösung sofort addirt und zwar

---

[1]) Conrad und Guthzeit stellten am Schlusse ihrer oben citirten Arbeit (Ber. 17, 1188) die Ausführung dieser Condensation in Aussicht. Auf vorherige Anfrage wurde dieselbe jedoch uns freundlichst überlassen, wofür ich Herrn Professor Dr. Conrad an dieser Stelle nochmals bestens danke.

zwei Atome unter Bildung einer neuen Säure; durch Reduktion mit Natriumamalgam wurden zwei Wasserstoffatome aufgenommen unter Bildung einer neuen gegen Permanganat beständigen Säure.

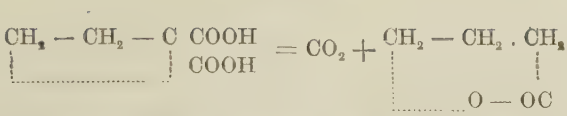
Im Schmelzpunkt sowohl, als auch in ihren Salzen und Additionsproducten zeigte die neue Säure sehr viel Aehnlichkeit mit der von Fittig und Jayne[1]) dargestellten Phenylisocrotonsäure. Jedoch lagen unsere Schmelzpunkte durchweg etwas höher. Das aus Wasser schön krystallisirte Baryumsalz gab seine 3 Moleküle Krystallwasser schon beim Trocknen auf 100° ab, ohne irgendwie Zersetzung zu erleiden; das Kalksalz verlor dagegen schon seine 3 Moleküle Wasser bei längerem Liegen im Vacuum über Schwefelsäure, Eigenschaften, welche mit denen, der von obigen Autoren beschriebenen Phenylisocrotonsäure nicht übereinstimmten.

Zum Vergleiche wurde nun diese Säure nach den Angaben derselben dargestellt und die Säuren selbst, als auch ihre verschiedenen Salze und Derivate als völlig übereinstimmend gefunden. Durch Addition von Brom entsteht aus beiden die nämliche Phenylbibrombuttersäure, durch Reduction die Phenylbuttersäure.

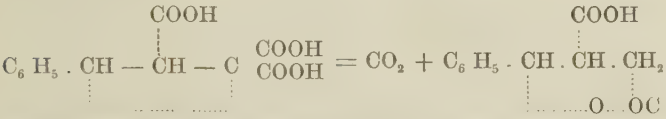
Die Entstehung einer ungesättigten Säure aus einem Phenyltrimethylenderivat lässt sich leicht erklären, wenn wir intermediär die Bildung einer Lactonsäure annehmen, was um so mehr geschehen kann, da dieser Fall nicht vereinzelt dasteht.

Fittig und Roeder[2]) haben aus der Trimethylen 1,1 Dicarbonsäure beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung ein Gemenge der Trimethylenmonocarbonsäure und eines Lactons erhalten.

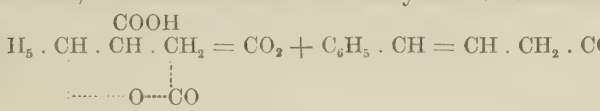
[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 216. 98.
[2]) Ann. Chem. u. Pharm. 227. 25.



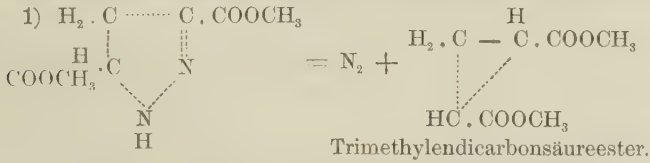
In gleicher Weise können wir uns aus der Phenyltrimethylentricarbonsäure eine Lactonsäure unter Kohlensäureabspaltung entstanden denken:



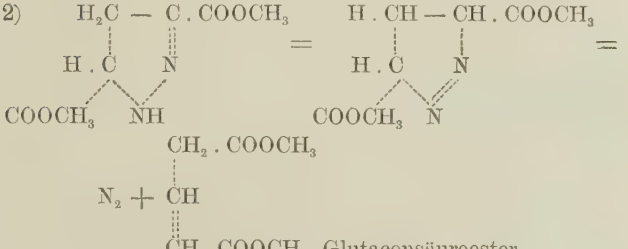
eine Säure, welche vermutlich identisch ist mit der Phenylparaconsäure. Diese geht ja glatt, wie es Fittig und Jayne[1]) gezeigt und wir auch bestätigen konnten, beim Destilliren in die Phenylisocrotonsäure über.



Wie zu Beginn der Einleitung schon angegeben, hat Buchner die Addition von Diazoessigäther und Aether ungesättigter Säuren, für eine ganze Reihe der letzteren schon festgestellt, so unter anderem auch für



Trimethylendicarbonsäureester.



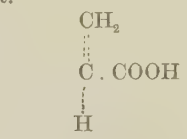
Glutaconsäureester.

[1]) Ann. 216. 98.

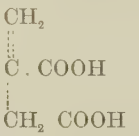
den Acrylsäureester.[1]) Beim Erhitzen des entstandenen Pyrazolinderivates, zerfiel dieses in Stickstoff und ein Gemenge zweier Säureester, nämlich den Trimethylendicarbonsäureester und den, ihr isomeren, Glutaconsäureester, wie es durch rückseitige Gleichungen veranschaulicht wird.

Dieses merkwürdige Verhalten des Acrylsäureaethers in seinem Additionsprodukte, lies nun die Frage aufkommen, ob sich ungesättigte Säureester, welche eine ähnliche Structurformel, wie die Acrylsäure besitzen, gleich verhalten.

Zu dieser Klasse von Säuren gehört auch die Itaconsäure, man kann sich nämlich ein Wasserstoffatom durch die Gruppe $-CH_2\,COOH$ ersetzt denken, wie es in nachfolgenden Formeln zum Ausdruck kommt.



Acrylsäure

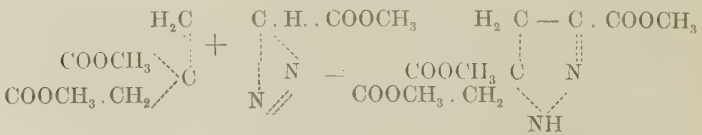


Itaconsäure.

In der That bestätigte sich diese Vermutung in vollem Maase.

Zum Vergleich wurde auch der mit dem Itaconester isomere Citraconester ins Bereich der Untersuchungen gezogen.

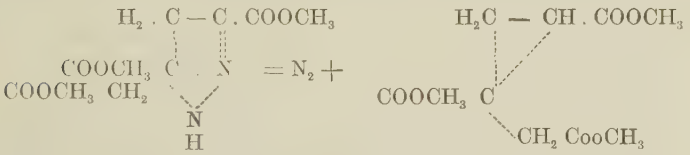
Die Addition von Itaconsäuremethylester und Diazoessigaether verlaufen schon bei gewöhnlicher Temperatur, ganz quantitativ, unter Bildung des Pyrazolindicarbonessigester, genau so wie bei den schon beschriebenen Säureestern.



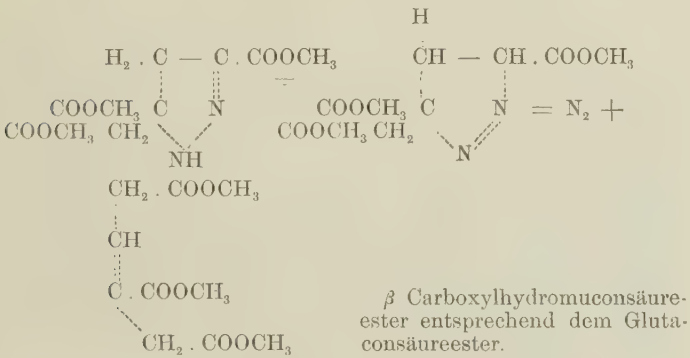
[1]) Ber. Chem. Ges. 23. 701 u. Habilitationsschrift pag. 41.

Denkt man sich in den Formeln die Gruppe $-CH_2COOH$, durch Wasserstoff H ersetzt, erkennt man sofort die Formel des Pyrazolindicarbonsäureaethers, das Additionsproduct aus Acrylsäureaether und Diazoessigaether.

In gleicher Weise, wie bei Letzterem, erhält man bei der Stickstoffabspaltung ein Gemenge zweier Säureester, welches höchst wahrscheinlich aus dem Trimethylendicarbonessigsäuremethylester und einem carboxylirten Hydromuconester besteht, Verbindungen, deren Verwandtschaft mit den entsprechenden, aus dem Acryladditionsproducte erhaltenen, bei Betrachtung und Vergleichung der Formeln direct einleuchtet.



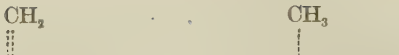
Trimethylendicarbonessigsäureester entsprechend dem Trimethylendicarbonsäureester.



β Carboxylhydromuconsäureester entsprechend dem Glutaconsäureester.

Durch Verseifung wurden hieraus die entsprechenden Säuren erhalten.

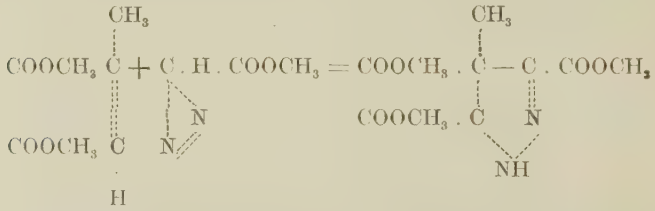
Durch dieses Verhalten der Itaconsäure ist nun auch ein weiterer Beweis dafür erbracht, dass die für sie aufgestellte Constitutionsformel richtig ist.



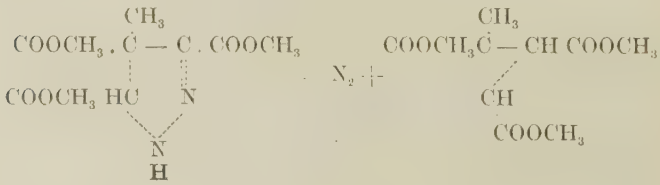
Itaconsäure Citraconsäure.

Die Citraconsäure musste, wenn deren Structurformel sich gleichfalls bestätigen sollte, ganz anders sich verhalten. Sie durfte bei der Stickstoffabspaltung nur ein Trimethylenderivat liefern, was sich auch wirklich bestätigte.

Addirt man Citraconsäuremethylester und Diazoessigmethylester, so erhält man entsprechend ihrer Zusammensetzung einen mit dem Itaconadditionsproducte isomeren, aber wohl verschiedenen Körper, nämlich wahrscheinlich den Methylpyrazolintricarbonsäuremethylester.



Auf die Wanderung des Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff- zum Stickstoffatom, die auch hier wieder eintritt, ist schon früher (Pag. 2) aufmerksam gemacht. Beim Erhitzen spaltet auch dieses Product in glatter Weise seinen Sticktoff ab und geht in ein Trimethylenderivat, wahrscheinlich den Methyltrimethylentricarbonsäuremethylester über, der nach kurzer Zeit schon erstarrte, wohl ein Anzeichen für die Einheitlichkeit des entstandenen Productes.



Aus Ligroin umkrystallisirt, war dieses Product beständig gegen Permanganat, ein Beweis dafür, dass der Trimethylenring intact geblieben und im Gegensatze zum Itaconsäureadditionsproducte keine ungesättigte Säure nebenbei entstanden.

Durch Verseifen konnte man hieraus die entsprechende Säure erhalten. Ueber die geometrische Stellung der Carboxylgruppen ist bis jetzt noch nichts bekannt.

Experimenteller Theil.

Zimmtaether und Diazoessigaether.

Der Zimmtsäureaethylaether wurde nach der Claisen'schen[1]) Methode dargestellt und im Vacuum fractionirt. Man erhält auf diese Weise bei 25 mm Druck zwischen 150 –160° ein fast farbloses reines Präparat.

Der Diazoessigaether wurde nach der von Curtius[2]) angegebenen Methode dargestellt und aus 1 kgr Hippursäure 450 gr Diazoessigaether erhalten.

Die Additionen von Zimmtaether und Diazoessigaether wurden nach der von Buchner[3]) angegebenen Methode ausgeführt.

Sie verlaufen am besten, wenn man die aequimolekularen Mengen in ein Oelbad von 110° bringt und langsam ansteigend drei bis vier Stunden bis zu 130° erhitzt. Genau muss darauf geachtet werden, dass keine zu heftige Gasentwicklung eintritt; ist dies der Fall, so entfernt man das Kölbchen am besten einen Augenblick aus dem Oelbade und kühlt nötigen-

[1]) Ber. Chem. Ges. 23. 976.
[2]) Ber. Chem. Ges. 21. 2693.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 37. 158.

falls mit Wasser. In dieser Weise behandelt lieferten im besten Falle 38.5 gr Zimmtaethylaether (1 Molekül) und 30 gr Diazoessigaethylaether (etwas mehr als ein Molekül) ein röthlich-gelbes Oel, das bald erstarrte.

Beim Absaugen wurden 42.5 gr krystallisirtes Rohprodukt erhalten = 67 % der Theorie. Meist schwankte jedoch die Ausbeute zwischen 35 - 50 %. Haupterforderniss ist auch Reinheit des Zimmtaethers. Bei Anwendung von weniger reinem wurde der Diazoessigaether zersetzt. (Es dürfte sich empfehlen, ersteren vor Gebrauch im Vaccuum zu fractioniren.)

Es wurden gar viele Versuche angestellt, um bessere Ausbeuten zu erzielen, doch war dies vollständig vergeblich. Konnten doch nur selten die von Buchner angegebenen Ausbeuten an Additionsprodukt erhalten werden. -

Versuche, die Additionen mit Hülfe von Ligroin auszuführen, verschlechterten die Ausbeute in so hohem Grade, dass sie sofort wieder aufgegeben wurden. Nur wenige Prozente nach monatelangem Stehen wurden hieraus erhalten.

Zimmtmethylaether und Diazoessigmethylaether vereinigen sich bei viel niedriger Temperatur. Man kann die Additionen auf dem Wasserbade vor sich nehmen, muss jedoch auch hier auf die Gasentwicklung genau achten. Additionsversuche mittels Ligroin führten gar nicht zum Ziele, ebenso Additionsversuche bei gewöhnlicher Temperatur, selbst nicht nach langem Stehen. Aus 37 gr Zimmtmethylaether und 27 gr Diazoessigmethylaether werden bei 27 Stunden langem vorsichtigen Erkitzen auf 50—85° unter Entwicklung von 200 ccm Gase, nach dem Erstarren 36 gr krystallisirtes Produkt erhalten.

Die Mutterlauge des Phenylpyrazolindicarbonsäureaethylesters, des Additionsproduktes von Zimmtaethyl-

ester und Diazoessigaethylester, wurde zur weiteren Untersuchung im Vacuum fractionirt. Bei 190° und 20 mm Druck begann lebhafte Stickstoffentwicklung (zu erklären durch die Zersetzung von nicht auskrystallisirtem Additionsprodukte in Stickstoff und Trimethylenderivat). Nach einstündigem Erhitzen auf 190—215° hatte die Gasentwicklung aufgehört. Die Stickstoffabspaltung wurde im Wood'schen Metallbade vorgenommen. Hierauf wurde der Fractionskolben hieraus entfernt und bei 40—46 mm Druck unter starkem Schäumen destillirt.

Vier Fractionen wurden erhalten:

1) 207–215° 4.2 gr gelb gefärbt,
2) 215—230° 7.3 gr gelblich,
3) 230—260° 8.4 gr fast farblos,
4) 260—290° 3.1 gr braun.

Im Kölbchen blieb ein ziemlich erheblicher dunkel gefärbter Rückstand.

Fraction 2 wurde mit der vierfachen Menge Natronlauge und Wasser durch zweistündiges Kochen am Rückflusskühler verseift und die beim Ansäuren mit Schwefelsäure (1 : 1) sich ölig ausscheidende Säure mit Aether aufgenommen. Durch Fällen der Aetherlösung mit Ligroin wurde schliesslich eine Säure erhalten vom Schmelzpunkt 170—172°. Ihre alkalische Lösung entfärbte Permanganat nicht.

Nach diesen Eigenschaften herrschte kein Zweifel mehr, dass die erhaltene Säure, die Phenyltrimethylendicarbonsäure war, das Zersetzungsprodukt des reinen Phenylpyrazolindicarbonsäureesters. Fraction 3, welche schon durch ihre helle Farbe auffiel, zeigte beim Verseifen ein ganz anderes Verhalten wie Fraction 2. Es schied sich beim Kochen mit Aetznatron nach kurzer Zeit schon ein schwer lösliches Natronsalz aus. Beim Ansäuren erhielt man grosse Mengen einer weissen, festen, sehr schwer löslichen Säure, die nach zwei-

maligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, den Schmelzpunkt 134° zeigte. Eine Probe entfärbte in alkalischer Lösung sofort Permanganat. Bei der Elementaranalyse wurde folgendes Resultat erzielt:

0.1946 gr. Subst. gaben mit Bleichromat verbrannt 0.5190 gr CO_2 u. 0.0997 gr H_2O

berechnet für $C_9H_8O_2$			gefunden
C =	108	72.97 %	72.74 %
H =	8	5.41 %	5.69 %
O =	32	21.62 %	
	148	100.00 %	

Durch diese Analyse, sowie durch ihre Eigenschaften stand es ganz ausser Frage, dass vorliegende Säure reine Zimmtsäure war und also Fraction 3 aus reinem Zimmtaether bestand.

Zweifellos war dieser nicht als solcher, in der untersuchten Mutterlauge vorhanden; denn er siedet bei 40 mm schon über 150° und hätte also während der Stickstoffabspaltung schon übergehen müssen. Gerade das starke Aufschäumen und die hohe Temperatur 230—260° bei 40 mm weisen im Gegentheil darauf hin, dass er erst aus anderen Producten entstanden ist. Zimmtaether polymerisirt sich ja leicht und zerfällt bei höherer Temperatur wieder, wie Erlenmeyer[1]) und Liebermann[2]) schon gezeigt.

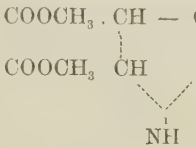
Phenylpyrazolindicarbonsäureaethylester.

Dieser wurde früher von Buchner[3]) als Zimmtdiazoessigsäureaethylester beschrieben. Er wurde in grösseren Mengen hergestellt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt Schmp. 79°.

---

[1]) Ber. Chem. Ges. 11. 150.
[2]) Ber. Chem. Ges. 22. 2251.
[3]) Ber. Chem. Ges. 21. 2643.

Phenylpyrazolindicarbonsäuremethylester.



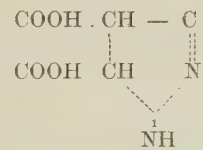
Dargestellt wurde er, wie schon oben angegeben, aus Diazoessigmethyl- und Zimmtmethylester. Zwei Mal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wird er in farblosen Prismen erhalten, die bei 105° schmelzen.

I. 0.2223 gr Subst. gaben mit Bleichromat gemischt 0.4832 gr CO_2 u. 0.1075 gr H_2O.
II. 0.0897 gr Subst. gaben mit CuO gemischt 8,6 ccm N bei 7° u. 717 mm 0°.

berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_4$			gefunden	
			I.	II.
C =	156	59.54	59.28	—
H =	14	5.34	5.35	—
N =	28	10.69	—	10.96 %
O =	64	24.43	—	—
	262	100.00		

In Ligroin ist derselbe ziemlich schwer löslich.

Phenylpyrazolindicarbonsäure.



Dieselbe wurde durch Verseifung des zugehörigen Aethylaethers mit der vierfachen Menge Natronlauge und vierfachen Menge Wasser erhalten und mit Schwefelsäure als Haufwerk kleiner Nadeln gefällt. Diese schmolzen, aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 178° unter Zersetzung und Braunfärbung, und wurden früher schon von E. Buchner[1]) als Zimmtdiazoessigsäure beschrieben.

Versuche die Säure in ein Anhydrid überzuführen, scheiterten. Mit Acetylchlorid gekocht, erhält man einen

[1]) Buchner, Dissertation, München 1889, und Ber. Chem. Ges. 21. 2644.

farblosen Syrup, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Brom wird von der Säure bei gewöhnlicher Temperatur in grosser Menge unter Bromwasserstoffentbindung absorbirt. Doch konnte das resultirende bromhaltige Reactionsproduct nicht rein erhalten werden, da alle Umkrystallisirungsversuche, infolge grosser Zersetzlichkeit der Verbindung scheiterten.

Silbersalz der Phenylpyrazolindicarbonsäure.

$$(N_2C_3H_3)\begin{matrix}4\,.\,5(COOAg)_2\\3\,.\,C_6H_5\end{matrix}$$

6 Gramm reine Säure wurden in 60 ccm siedendem Wasser gelöst, mit Sodalösung genau neutralisirt und noch warm mit Silbernitrat gefällt. Das Silbersalz scheidet sich als sehr schönes weisses Pulver ab. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Dunkeln getrocknet. Erhalten 10 gr.

Eine Probe wurde bei 70° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und zur Stickstoffbestimmung verwendet.

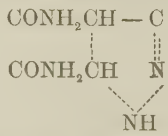
0.3906 gr Subst. gaben CuO verbrannt 21.4 ccm N bei 5° u. 724 mm bei 0°

berechnet für $C_{10}H_8N_2O_4Ag_2$	gefunden
N = 6.25 %	6.38 %

Näher beschrieben wurden die Salze schon von Buchner.

Beim Erhitzen zerfällt dieses Salz nicht, wie die zugehörigen Aether unter Stickstoffabspaltung, sondern es sublimirt ein Körper in feinen Nadeln, der bei der Untersuchung als Phenylpyrazol erkannt wurde.

Phenylpyrazolindicarbonsäureamid.



2 gr Phenylpyrazolindicarbonsäureaethylester wurden mit der fünfzehnfachen Menge in der Kälte ge-

sättigten wässerigem Ammoniak sechs bis sieben Tage stehen lassen und öfters durchgeschüttelt.

Der Ester verschwand allmählich, statt dessen schied sich das schneeweisse Amid aus. Mit 96 % Alcohol werde dasselbe, um von unverändertem Ester zu trennen, ausgewaschen und zwei Mal aus 50 % Alcohol umkrystallisirt, wobei es sich in seiden-glänzenden Blättchen ausscheidet. Schmp 228° unter Zersetzung. Die Substanz wurde im Vacuum getrocknet und ist sehr schwer verbrennbar.

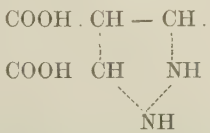
I. 0.1911 gr Subst. gaben mit $PbCrO_4$ im langsamen Sauerstoffstrome verbrannt 0.3968 gr CO_2 und 0.0910 gr Wasser.
II. 0.1056 gr Subst. ergaben mit $PbCrO_4$ sehr stark geglüht 29.6 ccm N bei 10° und 719 mm bei 0°.

berechnet für $C_{11}H_{12}O_2N_4$			gefunden	
			I.	II.
C	132	56.89	56.61 %	—
H	12	5.17	5.29 %	—
N	56	24.14	—	24.23 %
O	32	13.80	—	—
	232	100.00		

Phenylpyrazolindicarbonsäuremethylester und Brom.

Da die Bromadditionsversuche zur Phenylpyrazolindicarbonsäure zu keinem Resultate führten, wurde der Versuch mit dem Ester wiederholt. Auch hier wurden vier Moleküle Brom absorbirt unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung; doch war das entstandene Product nicht rein zu erhalten.

Phenylpyrazolidindicarbonsäure.



Ein gr Phenylpyrazolindicarbonsäure wurde in 10 ccm Wasser suspendirt und mit 7.5 ccm Sodalösung neutralisirt. Hierauf innerhalb zweier Tage 200 gr 2½ % Natriumamalgam eingetragen und öfters durch-

geschüttelt. Nach weiteren 3—4 Tagen, wurde das ausgeschiedene Natronsalz in möglichst wenig Wasser aufgenommen und in der Kälte mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Die sich ziemlich schnell ausscheidende Säure wurde nach kurzem Trocknen auf Thon, in 30—40 ccm siedendem Wasser gelöst und rasch erkalten lassen. Nach dem Trocknen zeigt die Säure einen hübschen Silberglanz. Sie ist jedoch höchst unbeständig, und desshalb ist es auch unbedingt nötig, sehr rasch zu arbeiten. Die Lösungen färben sich innerhalb ganz kurzer Zeit gelb, und in saurer Lösung kann man sogar schon etwas Gasentwilklung beobachten. Der Schmelzpunkt schwankt zwischen 220 und 224 °.

Nur ganz geringe Mengen Permanganat wurden in der alkalischen Lösung der Säure entfärbt, 2 Tropfen blieben längere Zeit constant. Nach längerem Liegen oder gar Trocknen auf 95° nahm das Entfärbungsvermögen für Permanganat wieder zu.

I. 0.1813 gr Subst. ergaben mit CuO verbrannt 19.8 ccm N bei 20° und 713 mm bei 0°.

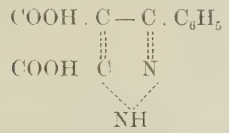
II. 0.1725 gr Subst. ergaben mit CuO verbrannt 0.3561 gr CO_2 u. 0.0853 gr H_2O.

III. 0.0953 gr Subst. ergaben mit $PbCrO_4$ im langsamen Sauerstoffstrome verbrannt 0.1956 gr CO_2 und 0.0465 gr H_2O.

berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_4$		gefunden		
		I.	II.	III.
C 132	55.93	—	56.29	55.97
H 12	5.08	—	5.49	5.42
N 28	11.86	11.71%	—	—
O 64	17.13	—	—	—

Das Silbersalz schied sich aus der neutralen Lösung als schneeweisser, flockiger Niederschlag ab, der sich jedoch nach wenigen Augenblicken färbte und nach und nach dunkelbraun wurde. Dasselbe konnte desshalb nicht untersucht werden.

Phenylpyrazoldicarbonsäure.



2 gr Phenylpyrazolindicarbonsäure wurden in Kalilauge gelöst und zu der alkal. Lösung die anderthalbfache der nötigen Menge Ferricyankalium (2 Molek.) gleich 7 . 5 gr in Wasser aufgelöst zugegeben und 24 Stunden sich selbst überlassen. Anfangs war schwache Gasentwicklung zu bemerken, welche jedoch bald verschwand. Die Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure schwach angesäuert und direct ausgeaethert, da sich in saurer Lösung die Säure leicht zu einem harzigen Producte zusammenballt, das dann ausserordentlich schwer mit Aether in Lösung zu bringen ist. Es wurden so 1 . 2 — 1 . 4 gr einer gelblich gefärbten Säure erhalten, welche unlöslich in Ligroin, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigaether, weniger leicht in Aether und Wasser ist. Doch fällt sie aus letzterem stets ölig aus. Durch dreimaliges Lösen in Aether und Abdestilliren gereinigt, enthielt dieselbe noch Spuren anorganischer Substanz; durch nochmaliges Ausziehen mit über Natrium getrocknetem Aether wurde die Säure rein erhalten. Sie war stets noch gelblich gefärbt, ist jedoch in alkalischer Lösung beständig gegen Permanganat. Ueber 200° wurde die Farbe dunkler, über 230° bräunlich und schliesslich bei 243 — 244° trat Schmelzen unter Zersetzung ein.

I. 0. 847 gr Subst. ergaben mit $PbCrO_4$ im langsamen Sauerstoffstrome verbrannt 0.1820 gr CO_2 u. 0.0308 gr Wasser.

II. 0.1328 gr. Subst. ergaben in gleicher Weise verbrannt 0.2765 gr CO_2 und 0.0475 gr Wasser.

berechnet für $C_{11}H_8N_2O_4$			gefunden	
			I.	II.
C	132	56.90	56.60	56.78
H	8	3.44	3.90	3.97
N	28	12.07	—	—
O	64	27.59	—	—
	232	100.00		

Beim Erhitzen spaltet dieselbe Kohlensäure ab und es destillirt unter theilweiser Zersetzung Phenylpyrazol über, welches durch seinen Schmelzpunkt nach Aufnahme und Reinigen mit Aether, als auch durch sein salzsaures Salz identificirt wurde.

Mit Calciumacetat entsteht nach Ueberführung der Säure in ihr Ammonsalz und Vertreiben des Ueberschusses von Ammoniak, eine flockige Fällung, welche sich beim Kochen vollständig auflöst und beim Erkalten krystallinisch wieder abscheidet. Ebenso entstehen: Mit Baryumacetat das Barytsalz als gelblich weisser Niederschlag, mit Zinkacetat das Zinksalz, mit Bleiacetat das gelblich flockige Bleisalz, mit Kupferacetat eine prachtvolle grüne Färbung, beim Erwärmen dichter grüner Niederschlag.

Phenylpyrazoldicarbonsaures Silber.

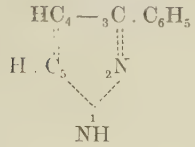
0,5 gr der aus wasserfreiem, über Natrium getrocknetem, aus Aether umkrystallisirten Säure, wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, der Ueberschuss desselben durch Erwärmen vertrieben und aus der neutralen Lösung mit Silbernitrat das Silbersalz als schwach gelblicher dichter Niederschlag erhalten, welcher abfiltrirt, ausgewaschen, zuerst im Vacuum und dann bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurde.

0.1767 gr Subst. hinterliessen 0.0850 gr Silber

berechnet für $C_{11}H_6N_2O_4Ag_2$	gefunden
Ag 48.43%	48.11%

In siedendem Wasser ist dasselbe sehr schwer löslich. Beim Erhitzen desselben destillirt gleichfalls, wie beim phenylpyrazolindicarbonsauren Silber, freies Phenylpyrazol über.

3. Phenylpyrazol.



10 gr des auf Pag. 26 beschriebenen Silbersalzes der Phenylpyrazolindicarbonsäure wurden mit der zehnfachen Menge trocknen vorher ausgeglühten Sandes (besser noch pulverisirte Thonkacheln) gut gemischt und nach dem von W. Königs[1]) angegebenen Verfahren im Verbrennungsrohre im Kohlensäurestrom erhitzt. In den abgehenden Gasen konnte Blausäure und Ammoniak nachgewiesen werden.

Man erhält so ein schon ziemlich reines Destillat, das im kälteren Theil des Rohres direct erstarrt. Die Ausbeute ist ziemlich gut. Aus 6 gr Phenylpyrazolindicarbonsäure, in 10 gr Silbersalz übergeführt, wurden 2 . 3 gr Rohpyrazol erhalten. (62 % der Theorie.)

Dasselbe wurde in der 40—50fachen Menge absoluten siedenden Alkohols gelöst; es ist ziemlich schwer in Lösung zu bringen, scheidet sich jedoch ebenso schwer wieder vollständig aus; desshalb werden $^2/_3$ des Alkohols abdestillirt und dann erkalten lassen. Dasselbe krystallisirt in fast farblosen seidenglänzenden Blättchen, welche absolut geruchlos sind und den Schmelzpunkt 229 ° zeigen. Aus der Mutterlauge wurde durch Eindunsten noch weiteres Product erhalten.

Zur Analyse wurde dasselbe im Vacuum getrocknet. Die Verbindung ist sehr schwer verbrennlich.

I. 0.2140 gr Subst. gaben mit $PbCrO_4$ gemischt 0.5842 gr CO_2 und 0.1138 gr Wasser.

II. 0,2033 gr Subst. gaben mit $PbCrO_4$ im langsamen Sauerstoffstrome verbrannt 0.5572 gr CO_2 und 0.1031 gr Wasser.

III. 0.1864 gr Sust. ergaben mit CuO verbrannt 31.4 ccm N bei 5° und 716 mm bei 0°.

[1]) Ber. Chem. Ges. 16. 2153. Ann. u. 24. 3589.

IV. 0.2091 Subst. mit CuO gemischt 35.8 ccm N bei 7° und 707 mm bei 0°

berechnet für C_9 H_8 N_2			gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C	108	75.00	74.45	74.75	—	—
H	8	5.56	5.90	5.63	—	—
N	28	19.44	—	—	19.41	19.28
	144	100.00				

Dies Phenylpyrazol ist isomer mit dem von Buchner und Fritsch aus Phenylpropiolsäure und Diazoessigaether erhaltenen Phenylpyrazol (vergl. Pag. 10). Sie unterscheiden sich hauptsächlich durch ihre verschiedenen Schmelzpunkte 228° und 78°, ferner ist unser Product im Wasser fast völlig unlöslich, während dieses sich aus Wasser sehr schön krystallisiren lässt. Die Verschiedenheit liegt, wie in der Einleitung schon gesagt, in der anderweitigen Stellung der Phenylgruppe.

Salzsaures Phenylpyrazol.

C_9 H_8 N_2 H Cl.

Reines Phenylpyrazol wurde mit der zehnfachen Menge reiner concentrirter Salzsäure einige Minuten bis zur eingetretenen Lösung gekocht, durch Glaswolle filtrirt und mit wenig conc. Salzsäure nachgespült. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Phenylpyrazol in schönen weissen Nädelchen aus. Dasselbe wurde abgesaugt, mit wenig contrirter Salzsäure ausgewaschen und im Vacuum über concentr. Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet. Das Trocknen wurde solange fortgesetzt, bis in gleichen Zwischenräumen, gleiche Gewichtsabnahme eintrat. Schmelzpunkt 219°.

I. 0.1892 gr der getrockneten Substanz ergaben mit CuO verbrannt 27.1 ccm N bei 17° und 713 mm bei 0°.

II. 0.1862 gr Subst. ergaben mit halogenfreiem Aetzkalk geglüht, in Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat gefällt 0.1528 gr AgCl.

III. 0.2064 gr Subst. ergaben nach der nämlichen Methode 0.1654 gr AgCl.

Berechnet für $C_9H_8N_2HCl$			gefunden		
			I.	II.	III.
C	108	59.83	—	—	—
H	9	4.99	—	—	—
N	28	15.51	15.57	—	—
Cl	35.5	19.67	—	20.30%	19.83%
	180.5	100.00			

Beim Glühen mit Aetzkalk trat kein Verkohlen der Substanz ein, sondern es destillirte freies Phenylpyrazol über, welches man sofort an dem charakteristischen Geruch seiner Dämpfe erkennen, als auch, wenn auch nur in geringen Mengen, in der Vorlage aufgefangen werden konnte.

Das salpetersaure Salz krystallisirt ebenfalls in sehr schönen weissen Nadeln, die aber nicht weiter untersucht wurden.

Platindoppelsalz.

$(C_9H_9N_2Cl)_2PtCl_4$.

0.7 gr salzsaures Phenylpyrazol wurden in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst, filtrirt und hierzu die heisse alkoholische Lösung der entsprechenden, berechneten Menge 1 gr $PtCl_4 2HCl 6H_2O$, das käufliche Platinchlorid, zugegeben. Das Platinsalz schied sich sofort in sehr schönen kleinen Kryställchen, welche unter dem Mikroscope wie Würfel aussehen, aus. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Ueber 240° wurde die Farbe etwas heller, gegen 287° schmolz das Salz unter Zersetzung.

I. 0.1530 gr Subst. hinterliessen 0.0426 Pt.
II. 0.1394 gr Subst. ergaben mit Cu O verbrannt und stark geglüht 9.2 ccm N bei 9° und 714 mm bei 0°.
III. 0.2245 gr Subst. ergaben mit Pb Cr O_4 verbrannt 15.8 ccm N bei 11° und 716 mm bei 0°.

Berechnet für $(C_9 H_9 N_2 Cl)_2 Pt Cl_4$		gefunden		
		I.	II.	III.
Pt	27.84%	27.84	—	—
N	8.01%	—	7.42	7.90%

Phenyltrimethylenderivate.

Wie schon in der Einleitung mitgetheilt, spaltet der Phenylpyrazolindicarbonsäureester beim Erhitzen im Vacuum auf 170—200° glatt seinen Stickstoff ab und geht in ein Phenyltrimethylenderivat über. Im Folgenden soll nun etwas näher auf diese Verbindungen eingegangen werden.

I. Trimethylenderivate aus dem Zimmtaetheradditionsproducte.

20 gr Phenylpyrazolindicarbonsäuremethylester wurden in einem Fractionskolben im Wood'schen Metallbade im Vacuum erhitzt. Bei 180° begann lebhafte Stickstoffentwicklung. Der Druck sank von 13 mm auf 35 mm. Ungefähr eine halbe Stunde wurde die Temperatur zwischen 180° und 200° gehalten. Die Farbe des geschmolzenen Esters ging vom fast farblos in himberroth über. Sobald die Stickstoffentwicklung beendet, wurde das Metallbad entfernt und fractionirt.

I. Abspaltung			II. Spaltung.		
1) —190°	18 mm	2.5 gr	1) —200°	20 mm	3 gr
2) 190—203°	20 mm	6.7 gr	2) 200—214°	20 mm	11.3 gr
3) 203—215°	20 mm	2.1 gr	3) 214—220°	20 mm	2.5 gr
4) 215—240°	20 mm	4.1 gr			

Die Ausbeute an rohem Ester ist also eine ganz gute. Bei längerem Stehen jedoch erstarrten die Fractionen zu einer breiigen Masse.

Phenyltrimethylendicarbonsäuremethylester.

Bei Fraction 2 von Abspaltung II wurden die Krystalle vom anhaftenden Oele getrennt und aus Ligroin vom Sdp. 50—60° einige Male umkrystallisirt, Schmelzpunkt 59—60°.

0.1530 gr Subst gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0.3867 gr CO_2 und 0.0908 gr H_2O

berechnet für $C_{13}H_{14}O_4$			gefunden
C =	156	66.66	66.33%
H	14	5.98	6.34%
O	64	27.36	
	234	100.00	

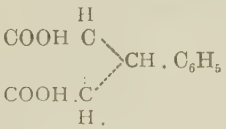
Der Ester, welcher in feinen Nädelchen krystallisirt, ist in Sodalösung vollständig beständig gegen Permanganat.

Phenyltrimetylendicarbonsäureaethylaether.

Derselbe wird in gleicher Weise, wie der Methylaether durch Stickstoffabspaltung aus dem entsprechenden Additionsproducte erhalten und sind auch hier die Ausbeuten sehr gute.

Aus 16 gr wurden 13 gr zwischen 205 – 220° bei 30 – 40 mm überdestillirender Phenyltrimethylendicarbonsäureaethylester erhalten. Derselbe stellt ein fast farbloses Oel dar. Jedoch konnte dieser im Gegensatze zum — Methylester trotz längerem Verweilen in der grössten Winterkälte nicht zum krystallisiren gebracht werden.

Phenyltrimethylendicarbonsäure.



Dieselbe wird durch Verseifung ihres Methyl- oder Aethylesters mit der vierfachen Menge Natronlauge und Wasser erhalten. Nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure wurde die sich ölig abscheidende Säure mit Aether ausgezogen. Das aus der aetherischen Lösung erhaltene Oel erstarrt nach und nach. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, zeigte die Säure den Schmelzpunkt 175°.

0.1613 gr der im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergaben im langsamen Sauerstoffstrome verbrannt: 0.3785 gr CO_2 und 0.0742 gr H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4$			gefunden
C	132	64.08	64.00%
H	10	4.85	5.11%
O	64	31.07	
	206	100.00	

Die Säure, welche, wie Buchner[1]) schon angegeben, sich in Alkohol und Aether leicht, weniger leicht in Wasser löst, ist gegen Permanganat in alkalischer Lösung beständig.

Saures Natronsalz.

$$C_3H_3\begin{matrix}C_6H_5\\COONa\\COOH.\end{matrix}$$

Dasselbe wurde beim Versetzen der wässrigen Lösung des neutralen Natronsalzes mit Salzsäure erhalten und aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Es wurde bei 110° anfangend bis schliesslich 140°. getrocknet, ohne dass eine Gewichtsabnahme eintrat, und das Natrium im Fingertiegel als Na_2SO_4 bestimmt. Nach der Analyse lag ein saures Salz vor.

0.1764 Subst. ergaben 0.0584 gr Na_2SO_4

berechnet für $C_{11}H_9O_4Na$	gefunden
Na 10.09%	10.06

Silbersalz.

0.3 gr Säureanhydrid[2]) wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und nach Neutralisiren mit Salpetersäure, das Silbersalz mit Silbernitrat als weisser Niederschlag gefällt.

Bis zur Gewichtsconstanz im Vacuum getrocknet ergaben:

0.2038 gr Subst. 0.1048 Silber

berechnet für $C_{11}H_8O_4Ag_2$	gefunden
Ag 51.43%	51.43

Das Salz ist auch am Lichte sehr beständig, erst nach Verlauf von einigen Tagen tritt gelbliche Färbung ein.

Beim Erhitzen der Dicarbonsäure über den Schmelzpunkt, destillirt unter geringer Zersetzung und Kohlen-

---

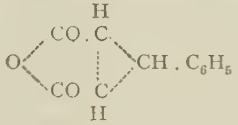
[1]) Ber. Chem. Ges. 21. 2646.

[2]) Vgl. unten.

säureentwicklung eine neue Verbindung über, welche in der Vorlage sofort erstarrt und sich bei näherer Untersuchung als das zugehörige Anhydrid erwies.

Hiernach ist die frühere Annahme[1]) der neue Körper sei eine Monocarbonsäure richtig zu stellen.

Phenyltrimethylendicarbonsäureanhydrid.



1 gr der Phenyltrimethylendicarbonsäure wurde zuerst auf 180° im Metallbade erhitzt und beim Fractioniren das Anhydrid bei 20 mm bei 225—230° erhalten. Es erstarrt sofort und betrug die erhaltene Menge 0.7 gr. Aus Aether umkrystallisirt zeigte dasselbe den Schmelzpunkt 135—136°.

I. 0.2459 gr Subst. gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0.6313 gr CO_2 und 0.0985 gr H_2O.

II. 0.1971 gr Subst. gaben auf die nämliche Weise verbrannt 0.5060 gr CO_2 und 0.0772 gr H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_8O_3$			gefunden	
			I.	II.
C	132	70.21	70.02	80.91
H	8	4.26	4.45	4.35
O	48	25.53		
	188	190.00		

Nach der Analyse lag also das Anhydrid vor. Durch Auflösen desselben in Sodalösung, Ansäuren mit Schwefelsäure, wurde eine neue Säure erhalten, welche aus Aether umkrystallisirt wurde.

0.2480 gr Subst. ergaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0.5807 gr CO_2 und 0.1132 gr Wasser.

Berechnet für C_{11} H_{10} O_4			gefunden
C	132	65.0	63.86
H	10	4.85	5.07
O	64		
	206		

[1]) Buchner, Ber. Chem. Ges. 21. 264.

Der Schmelzpunkt wurde bei 174.5° gefunden. Aus der Elementaranalyse sowohl, als auch aus dem Schmelzpunkte ergibt sich nun, dass nach obigem Verfahren das Anhydrid in die Säure zurückgeführt wurde.

Auch das Silbersalz der Phenyltrimetylendicarbonsäure wurde, wie auf vorhergehender Seite gezeigt wurde, aus dem Anhydrid erhalten.

In vorliegender Säure müssen, wie aus der Synthese hervorgeht, die substituirenden Gruppen symmetrisch verteilt sein. Ueber die räumliche Anordnung ist bis jetzt auch noch nichts sicheres bekannt. Versuche, ein geometrisches Isomere zu erhalten, führten, wie ja schon angegeben, [1]) nicht zum Ziele.

Um den Nachweis zu erbringen, dass hier in der That ein Trimethylenderivat vorliege, wurde das Verhalten der Säure nach verschiedener Richtung hin untersucht.

1. Verhalten bei der Reduktion.

0.5 gr Säure wurden mit 5 ccm Wasser und 5 ccm Sodalösung gelöst und nach und nach unter fortwährendem Kochen auf dem Sandbade 150 gr Natriumamalgam von 2½ % innerhalb 14—16 Stunden eingetragen. Nach Beendigung dieser Reduction wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether die organische Säure ausgezogen.

Beim Abdestilliren des Aethers wurden prachtvolle kleine Krystalle erhalten, welche sowohl durch ihren Schmelzpunkt 175° als auch durch ihre Eigenschaften aus unveränderter Säure bestehend, erkannt wurden.

2. Verhalten gegen Bromwasserstoffsäure,

0.5 gr Säure wurden mit 5 gr rauchender Bromwasserstoffsäure einige Zeit stehen lassen. Bei Entfernung der letzteren durch Stehen über Aetzkali, krystallisirte die unveränderte Säure wieder aus, wie am

[1]) pag. 13.

Schmelzpunkte 173° erkannt wurde. Nun wurden 0.5 gr Säure mit 5 gr Bromwasserstoffsäure in ein Rohr eingeschlossen und drei Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach Erkalten wurde das Rohr, in dem sich ziemlich starker Druck befand, geöffnet und ein ganz schwarzes, theilweise theeriges Produkt erhalten. Es war vollständige Zersetzung eingetreten.

3. Verhalten gegen Brom.

0.5 gr Säure wurden in 8 ccm Eisessig gelöst und 0.2 gr Brom (= 1 Atom) in 2 ccm Eisessig zugegeben. Nach 48-stündigem Stehen hatte sich die Farbe noch um gar nichts geändert. Hierauf wurde nun das Rohr zugeschmolzen und, wie beim Bromwasserstoffversuch, zwei Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit hatte sich alles ganz unverändert erhalten. Die Farbe war um nichts heller geworden und nach Eindunsten des Eisessig's wurde die unveränderte Säure zurück erhalten.

Nach diesen Resultaten lässt sich an dem Vorhandensein eines Trimethylenderivates nicht mehr zweifeln.

---

2. Phenyltrimethylenderivate auf synthetischem Wege mittels Malonester.

In der Einleitung wurde schon dargelegt, dass durch Einwirkung von Natriummalonester und Bibromzimmtester sich der Phenyltrimethylentricarbonsäureester bilden müsste, der durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung eine Säure liefern sollte, die möglicherweise ebenfalls eine Phenyltrimethylendicarbonsäure vorstellte und mit der vorhin beschriebenen identisch wäre.

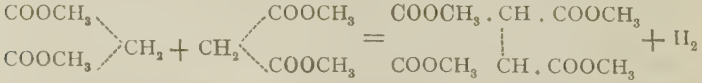
Die Phenyltrimethylentricarbonsäure haben wir wohl erhalten, doch war es uns unmöglich, aus ihr durch Kohlensäureabspaltung eine Phenyltrimethylendicarbonsäure darzustellen, wie es eigentlich die Aehnlichkeit mit anderen bekannten Trimethylenderivaten erforderte. Wir erhielten eine Säure, welche einer ganz anderen Klasse angehört.

Phenyltrimethylentricarbonsäuremethylester.

9.2 gr Natrium wurden in Methylat verwandelt, mit 26.4 gr Malonsäuremethylester gemischt und hierzu nach und nach 64,4 gr Bibromzimmtsäuremethylester zugegeben und am Rückflusskühler gekocht. Nach vier Stunden wurde ein Teil des Methylalcohols abdestillirt und das Kochen hierauf fortgesetzt, bis neutrale Reaction eingetreten.

Nach vollständigem Abdestilliren des Alkohols wurde das ausgeschiedene Bromnatrium in Wasser gelöst und das zurückbleibende Oel in Aether aufgenommen.

Aus der aetherischen Lösung schieden sich beim Stehen Kryställchen aus, welche den Schmelzpunkt 138° zeigten und durch ihre sehr schwere Löslichkeit in Aether sich auszeichneten. Sie stimmten genau mit dem von Dr. H. Witter[1]) bei der Addition von Bibrombernsteinsäureester und Malonsäureester, als Nebenproduct erhaltenen Aethantetracarbonsäureester überein. Derselbe dürfte sich durch Zusammentreten zweier Molekule Malonester gebildet haben.

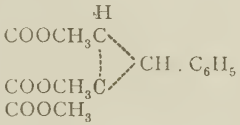


Herr Dr. Witter hat denselben näher untersucht und die Richtigkeit der Vermutung bestätigt gefunden. Das Auftreten dieser Krystalle konnte fast bei jeder

[1]) Witter, Dissertation, München 1891. Pag. 37.

Addition constatirt werden, wenn man auch nur Spuren davon erhalten konnte. Auch aus einigen Fractionen schieden sie sich beim Stehen aus.

Nach Abdestilliren des Aethers wurde im Vacuum fractionirt. Die Hauptmenge destillirte zwischen 200 bis 215° bei 20 mm Druck. Dies Destillat erstarrt nach wenigen Tagen, in eine Schale gegossen, zu einer ziemlich festen Krystallmasse.



Ein Teil derselben wurde aus Ligroin (vom Sdp. 50—60°), worin der Ester ziemlich schwer löslich, mehrmals umkrystallisirt. Im Vacuum mehrere Tage getrocknet, zeigte er den Schmelzpunkt 47°.

I. 0.2414 gr Subst. ergaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0.5426 gr CO_2 und 0.1279 gr Wasser.

II. 0.2302 gr Subst. wurden im Pt.-Schiffchen 2 Stunden bei 90—95° getrocknet und hierauf mit CuO verbrannt 0.5180 gr CO_2 und 0.1175 gr H_2O

III. 0.2573gr Subst. ergaben, auf gleiche Weise behandelt 0.5796 gr CO_2 und 0.1330 gr Wasser.

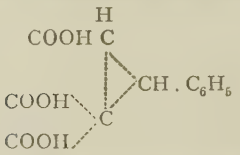
Berechnet für C_{15} H_{16} O_6		gefunden		
		I.	II.	III.
C 180	61.64	61.30	61.37	61.44
H 16	5.48	5.88	5.67	5.74
O 96	32.88	—	—	—
292	100.00			

Das Moleculargewicht des Esters wurde mit dem Beckmann'schen [1]) Apparate nach der Raoult'schen Methode durch Gefrierpunktserniedrigung bestimmt.

In 100 gr Eisessig gehört	Erniedrigung	Molekulargewicht berechnet für $C_{15}H_{16}O_6$ gefunden
1.4113 gr Subst.	0.19°	289.5
4.5038 gr —	0.60°	292.7

[1]) Zeitschrift f. phys. Chem. II. 638.

Phenyltrimethylentricarbonsäure.



Der rohe Phenyltrimethylentricarbonsäuremethylester wurde mit der vierfachen Menge Aetznatron und Wasser verseift, hierauf mit Schwefelsäure 1 : 1 die Säure in Freiheit gesetzt, 8—10 Mal ausgeaethert und über Chlorcalium getrocknet. Nach Abdestilliren des Aethers scheidet sich die Säure als halbfester, äusserst hygroscopischer Körper aus. Derselbe wurde in Aether gelöst und mit Ligroin allmählich ausgefällt, wobei sich die Säure in grossen wasserklaren Krystallen erhalten lässt. Sie sind sehr krystallwasserhaltig, geben letzteres bei längerem Liegen an der Luft theilweise schon ab. Sie schmelzen bei 188° unter Zersetzung, aber ohne Verfärbung.

I. 0.4021 gr Subst. erlitten beim Trocknen bis 120° bis zur Gewichtsconstanz eine Abnahme von 0.0925.

II. 0.2836 gr erlitten auf gleiche Weise behandelt eine Abnahme von 0.0636 gr

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_6$ $4H_2O$		gefunden	
		I.	II.
4 H_2O	22.36 %	23.00 %	22.42 %

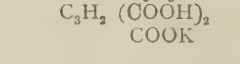
I. 0.1784 gr der getrockneten Säure ergaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0.3753 gr CO_2 und 0.0722 gr Wasser.

II. 0.2116 gr der getrockneten Säure gaben im geschlossenen Rohr im Platinschiffchen verbrannt 0.4464 gr CO_2 und 0.0835 gr H^2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_6$			gefunden	
			I.	II.
C	144	57.60	57.36	57.53
H	10	4.00	4.49	4.38
O	96	38.40	—	—
	250	100.00		

Die Säure ist äusserst leicht in Wasser, Aether und Alkohol löslich, dagegen unlöslich in Ligroin.

Phenyltrimethylentricarbonsäuremonokaliumsalz.



Einige Gramm Phenyltrimethylentricarbonsäuremethylesters wurden mit Aetzkali und Wasser verseift. Hierauf mit Eisessig neutralisirt, bis auf die Hälfte eingedunstet, dann mit Eisessig angesäuert und mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt[1]). Das Kalisalz setzte sich innerhalb einiger Tage in schönen weissen Krystallen ab, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurden. Aus heissem Wasser umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet.

I. 0.2083 gr Subst. hinterliessen bei zweimaligem Abrauchen mit conc. Schwefelsäure und nachherigem Erhitzen mit Ammoniumcarbonat 0.0626 gr K_2SO_4.

II. 0.1790 gr Subst. gaben mit $PbCrO_4$ gut gemischt 0.3261 gr CO_2 und 0.0543 gr H_2O

Berechnet für $C_{12}H_9O_6K$			gefunden	
			I.	II.
C	144	50.00	—	49.68 %
H	9	3.13	—	3.36 %
O	96	33.33	—	—
K	39	13.54	13.54	—
	288	100.00		

Silbersalz.

C_6H_5
$C_3H_2(COOAg)_3$

0.5 gr des Monokalisalzes wurden nach Neutralisiren mit Silbernitrat gefällt. Der dicke flockige Niederschlag wurde nach dem Auswaschen 24 Stunden im Vacuum und dann bei 80° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

I. 0.2400 gr Salz hinterliessen 0.1332 gr Ag

II. 0.1565 gr Salz hinterliessen 0.0870 gr Ag

Der Rest des Silbersalzes wurde dann nochmals vier Stunden bei 100° getrocknet und hinterliessen dann:

III. 0.2183 gr Subst. 0.1213 gr Ag.

Berechnet für $C_{12}H_7O_6Ag_3$		gefunden		
		I.	II.	III.
Ag	56.74%	55.50	55.59	55.56

[1]) Verfahren, welches von Conrad und Guthzeit öfters angewandt, so unter anderem auch Ann. Chem. u. Pharm. 214, 78.

Der etwas zu gering gefundene Silbergehalt lässt sich nur dadurch erklären, dass das neutrale Silbersalz mit etwas saurem verunreinigt war.

Die Phenyltrimethylentricarbonsäure ist in alkal. Lösung beständig gegen Permanganat. Auch durch Reduction mit Natriumamalgam wird sie nicht angegriffen.

0.5 gr der Säure werden in 5 ccm Wasser und 7 ccm Sodalösung gelöst und unter Kochen nach und nach 140 gr Natriumamalgam von 2½ % eingetragen, nach 14stündigem Erhitzen, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Nach Abdestilliren desselben wurde ein Körper erhalten, der den Schmelzpunkt der unveränderten Säure 186° zeigte und auch durch sein sonstiges Verhalten als solche erkannt wurde.

Es ist also auch hier zweifellos, dass ein Trimethylenderivat vorliegt.

Ein Versuch. das Anhydrid mittelst Acetylchlorid zu erhalten, führte nicht zum Ziele. Man erhielt ein öliges Product, das erst nach monatelangem Stehen im Exsiccator langsam anfing zu erstarren, jedoch nicht umkrystallisirt werden konnte.

Destillat der 3 Phenyltrimethylen 1.1.2 Tricarbonsäure.

(Phenylisocrotonsäure.)

Die Phenyltrimethylentricarbonsäure wurde bei 100—120° getrocknet und hierauf im Kohlensäurestrom im Metallbade auf 180 – 200° erhitzt, wobei lebhafte Kohlensäureentwicklung stattfand. Nachdem diese nachgelassen, wurde im Vacuum destillirt und ein zwischen

205—215° bei 25mm übergehendes Öl erhalten, das in der Vorlage sofort erstarrte. Die Ausbeuten sind ziemlich gute. Es wurden aus 16 gr Tricarbonsäure ca. 8 gr der neuen Säure erhalten (80 % der Theorie).

Dieselbe wurde in der dreifachen Gewichtsmenge Wasser und vierfachen Sodalösung gelöst, zur Ueberführung ins Natronsalz, und nach dem Erkalten mit möglichst wenig Salzsäure angesäuert. Nach dem Abfiltriren und Trocknen wurde diese neue Verbindung aus der 150fachen Menge siedenden Wassers umkrystallisirt, woraus sie sich in sehr schönen Nadeln ausscheidet. Schmelzpunkt 88°.

Dieselben wurden im Vacuum getrocknet.

I. 0.1851 gr Subst. ergaben im Schiffchen verbrannt 0.5003 gr CO_2 und 0.1056 gr Wasser.

II. 0.1947 gr Subst. ergaben 0.5276 gr CO_2 und 0.1131 gr H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$			gefunden	
			I.	II.
C	120	74.07	73.71	73.90
H	10	6.17	6.33	6.45
O	32	19.76	—	—
	162	100.00		

Diese Säure, deren Analysen für die Formel einer Phenyltrimethylenmonocarbonsäure stimmen, ist jedoch absolut unbeständig gegen Permanganat, was mit den, von einem Trimethylenderivat erwarteten Eigenschaften, total im Widerspruche steht und die Vermutung aufkommen lässt, dass hier eine ungesättigte Säure vorliegt. Desshalb wurde ihr Verhalten genauer untersucht, so gegen Brom, bei der Reduction und gegen Bromwasserstoffsäure.

Auch bildet sie einige schöne charakteristische Salze.

Silbersalz.

C_9H_9COOAg.

Nach Neutralisiren mit Ammoniak wurde dasselbe mit Silbernitrat als weisser flockiger Niederschlag gefällt, der im Vacuum getrocknet wurde.

0.1668 gr Subst. hinterliessen 0.0668 gr Ag.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2Ag$	gefunden
Ag 40.14%	40.05

Dieses Salz ist nicht sehr beständig, beim Trocknen auf 100° färbt es sich schon braun.

Baryumsalz.

$(C_{10}H_9O_2)_2\ Ba3H_2O.$

Die Säure wurde, wie beim Silbersalz, mit Ammoniak genau neutralisirt und mittels essigsauren Baryts ein dichter weisser Niederschlag erhalten, der aus Wasser in sehr schönen Nädelchen krystallisirte.

0.6652 gr Subst. erlitten beim Trocknen bis 100° eine Gewichtsabnahme von 0.0733 gr.

Berechnet für $(C_{10}H_9O_2)_2\ Ba3H_2O$		gefunden
$3H_2O$	10.52%	11.02%

0.4348 gr der trockenen Subst. wurden in ziemlicher Menge Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und das Baryum mit Schwefelsäure ausgefällt. Erhalten nach dem Glühen 0.2195 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{10}H_9O_2)2Ba$	gefunden
Ba 29.85	29.68%

Calciumsalz.

$(C_{10}H_9O_2)_2\ Ca3H_2O.$

Auf gleiche Weise, wie das Barytsalz, wurde das Calciumsalz mittels Calciumacetat als dicker flockiger Niederschlag erhalten, der unter dem Microscop aus lauter kleinen Krystallnädelchen bestehend erkannt wurde. Das ausgewaschene Salz wurde an der Luft getrocknet.

Beim Trocknen im Vacuum verliert dasselbe sein Krystallwasser.

0.2120 gr Subst. verloren nach beinahe 5tägigem Liegen im Vacuum 0.0272 gr Wasser.

Berechnet für $(C_{10}H_9O_2)_2\ Ba3H_2O$		gefunden
$3\,H_2O$	12.98%	12.83%

0.1841 gr Subst. ergaben nach starkem Glühen 0.0285 gr CaO.

Berechnet für $(C_{10}H_9O_2)_2Ca$	gefunden
Ca 11.05%	11.05%

Das Bleisalz fällt aus neutraler Lösung mit Bleiacetat als flockig-weisser Niederschlag, der in heissem

Wasser ziemlich leicht löslich, das Kupfersalz als grünlich blauer Niederschlag.

1. Verhalten der Säure gegen Natriumamalgam.

0.5 gr Säure wurden in 10 ccm Wasser mit 6 ccm Sodalösung alkalisch gemacht und unter starkem Kochen auf dem Sandbade am Rückflusskühler allmählich 150 gr Natriumamalgam von $2^1/_2$ % eingetragen. Nach 16 Stunden wurde neutralisirt, filtrirt und nach dem Erkalten schwach angesäuert, wobei sich die neue Säure in sehr schönen feinen Kryställchen ausscheidet. Aus Wasser mehrmals umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet, zeigte dieselbe den Schmelzpunkt 51—52°.

I. 0.1030 gr Subst. ergaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0.2732 gr CO_2 und 0.0692 gr H_2O.

II. 0.1371 gr Subst. ergaben in gleicher Weise 0.3658 gr CO_2 und 0.0913 gr H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$			gefunden I.	gefunden II.
C	120	73.17	72.33	32.77
H	12	7.31	7.46	7.40
O	32	19.52	—	—
	164	100.00		

Ein Teil dieser reducirten Säure, welche viel Ähnlichkeit mit der Phenylbuttersäure zeigte, wurde, behufs Ueberführung in das Kalksalz, in heisses Wasser suspendirt und nach und nach frisch gefällter, gut ausgewaschener kohlensaurer Kalk im Ueberschuss eingetragen und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann filtrirt und etwas durch Eindampfen concentrirt. Im Vacuum schieden sich schon nach mehreren Stunden Krystalldrusen aus; beim schliesslichen Verdunsten an der Luft erhält man sehr hübsche kleine Krystalle; lässt man dieselben längere Zeit Luft und Licht ausgesetzt, wird die Farbe etwas gelblich, beim Trocknen bei 100° bräunlich; doch konnte beim Zusammenbringen dieses letzteren Productes mit einer Spur Säure

absolut keine Kohlensäureentwicklung wahrgenommen werden.

0.1308 gr der im Vacuum getrockneten Substanz hinterliessen bis zur Gewichtsconstanz auf dem Gebläse geglüht 0.0197 gr CaO.

Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca$	gefunden
Ca. 10.99%	10.76%

Das Barytsalz, welches in ähnlicher Weise dargestellt wurde, krystallisirt beim Verdunsten sehr langsam aus.

2. Verhalten gegen Brom.

0.5 gr Substanz wurden in 10 ccm Schwefelkohlenstoff heiss gelöst und dann in Eiswasser erkalten lassen. Hiezu wurden nun 0.5 gr Brom (= 2 Atome) in 2 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, nach vorherigem Kühlen in Eiswasser, zugegeben. Die Farbe des Brom's verschwand nach und nach und die beim Abkühlen teilweise wieder ausgeschiedene Säure löste sich vollständig auf. Nachdem das Gemenge einige Zeit in Eiskühlung gestanden, konnte man schon ein ganz langsames Ausscheiden der neuen Säure bemerken. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoff's auf einem Uhrglase, schied sich die Säure in hübschen Nadeln aus, welche auf Thon getrocknet und zweimal aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt wurden. Schmelzpunkt 136—137°.

0.1469 gr Subst. ergaben mit halogenfreiem Aetzkalk geglüht, Ansäuern mit Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat 0.1708 gr Ag Br.

Berechnet für $C_{10}H_{10}Br_2O_2$	gefunden
$Br_2 = 49.68\%$	49.48%

Nach all ihren Eigenschaften scheint sie identisch zu sein mit der Phenylbibrombuttersäure von Fittig und Jayne[1]).

3. Verhalten gegen Bromwasserstoffsäure.

0.5 gr Säure wurden mit 5 gr rauchender Bromwasserstoffsäure in einem Gläschen mit eingeschliffenem Stopfen längere Zeit stehen lassen und öfters gut durch-

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 216. 98.

geschüttelt. Dieselbe löste sich vollständig auf, nach und nach wurde die Farbe jedoch immer dunkler bis sie zuletzt nach vier Tagen ganz schwarz war. Beim Stehen über Kali im Vacuum trocknete das Ganze zu einem tief schwarzen Syrup ein und war nichts Krystallinisches zu erhalten.

Der Rückstand wurde nun, unter Kühlung mit Eis, mit Soda im Ueberschuss versetzt, wobei ein Öl ungelöst blieb, welches durch Aether ausgezogen werden konnte. Dasselbe erstarrte bei niederer Temperatur und konnte aus Schwefelkohlenstoff in Blättchen erhalten werden, beim Kochen mit Barytwasser ging dasselbe leicht in Lösung, nach Abkühlen mit Eis und Ansäuern mit Schwefelsäure, entstand eine geringe Trübung, welche auf Aetherzusatz verschwand. Der Aether hinterliess eine aus Schwefelkohlenstoff in Nadeln krystallisirende Säure. Obwohl die erhaltene Menge zur weiteren Untersuchung zu gering war, unterliegt es im Zusammenhang mit den Angaben von Fittig und Jayne[1]) keinem Zweifel, dass die Säure als γ Phenyl γ oxybuttersäure, das in Soda unlösliche Öl aber als γ Phenylbutyrolacton zu betrachten sind, was durch die Schmelzpunkte beider Körper auch bestätigt gefunden ward.

In allen ihren Eigenschaften und oben beschriebenen Derivaten stimmt nun unsere aus der Phenyltrimethylentricarbonsäure erhaltene Säure ziemlich mit der von Fittig und Jayne beschriebenen Phenylisocrotonsäure $C_6H_5 . CH = CH . CH_2 . OOOH$ überein.

Bei den Schmelzpunkten gab es kleine Unterschiede, welche wohl ohne Bedeutung sind; dagegen sind unsere Calcium- und Baryumsalze in Wasser nicht so leicht löslich, wie die beiden Autoren angeben, sondern fallen beide als dichte Niederschläge aus. Das Kalksalz gibt

[1]) Ann. Chem. Pharm. 16. 98.

sein Krystallwasser im Vacuum schon völlig ab und erleidet beim Erhitzen auf 100° wohl einen schwachen Farbenwechsel, jedoch noch keine Zersetzung. Jayne konnte beim Trocknen auf 60° nur 2½ Molecüle Wasser austreiben, den Rest nicht ohne Zersetzung. —

Diese Punkte schienen der Identität mit der Phenylisocrotonsäure zu widersprechen; wir sahen uns daher veranlasst, zum Vergleiche, die Säure nach den Angaben beider Forscher darzustellen.

Directer Vergleich mit der Phenylisocroton-Säure von Fittig und Jayne.

Die Phenylisocrotonsäure erhielten wir sehr schön rein, beim Erhitzen des Gemenges dieser Säure mit der Phenylparaconsäure, und auch aus letzterer allein, durch Erhitzen im Vacuum im Metallbade auf 220° und nachheriges Destilliren, einen Weg, den beide Autoren andeuten zur Ueberführung der Phenylparaconsäure in Phenylisocrotonsäure. Auf diese Weise erhielten wir letztere Säure als ganz reines Destillat von 220–235° bei 100 mm Druck, das sofort in der Vorlage erstarrte. Die Ausbeute ist bei dieser Darstellung eine ziemlich gute. Aus 14 gr Paraconsäure wurden 9 gr festes Destillat erhalten.

In der 110—120fachen Menge heissen Wassers gelöst und langsamen Erkalten schied sich die reine Säure in prachtvollen, oft zolllangen Nadeln aus, ganz gleich mit unserer Säure. Nach dem Trocknen im Vacuum gab auch diese den etwas höher liegenden Schmelzpunkt 88°. Zum Vergleiche wurde noch das Kalksalz, bei welchem sich am meisten Verschiedenheiten gezeigt hatten, dargestellt.

0.5 gr der Säure wurden in 5 ccm Wasser suspendirt und mit Ammoniak genau neutralisirt, hierauf das Kalksalz mit essigsaurem Calcium aus der 6 ccm betragenden Flüssigkeitsmenge als dichter Niederschlag gefällt, der nach dem Trocknen an der Luft, dann im Vacuum sein gesammtes Krystallwasser in gleicher Weise verlor, wie dies bei unserm Kalksalz der Fall war.

0.3967 gr verloren innerhalb 5 Tagen 0.0529 gr Wasser.

Berechnet für $(C_{10}H_9O_2)_2$ Ca 3 H_2O	gefunden
3 H_2O 12.98	13.33%

0.3061 gr der getrockneten Subst. ergaben auf dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz geglüht 0.0474 gr CaO.

Berechnet für $(C_{10}H_9O_2)_2$ Ca	gefunden
Ca 11.05%	11.06%

Die Angaben Jayne's stimmen also nicht ganz mit diesen Beobachtungen überein. —

Durch diese Untersuchungen ist nun festgestellt, dass unsere Säure thatsächlich die Phenylisocrotonsäure ist, dass durch Bromaddition die Phenylbibrombuttersäure ensteht und schliesslich bei der Reduction die Phenylbuttersäure selbst.

$C_6H_5CH:CH.CH_2.COOH + Br_2 = C_6H_5CHBr.CH.Br.CH_2.COOH$

$C_6H_5.CH:CH.CH_2COOH + H_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$

Itakonsäuremethylester und Diazoessigmethylester.

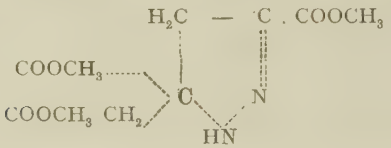
Dargestellt wurde die Itaconsäure nach der von Fittig angegebenen Methode[1]) aus Citraconsäureanhydrid. Der Dimethylester wurde mittelst Methylalkohol und Salzsäure erhalten und destillirte beim Fractioniren im Vacuum als ein bei 13 mm zwischen 102 und 108 °

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 188. 72.

übergehendes farbloses Öl von eigentümlichem Geruch über. Als Rückstand blieb ein ziemlich beträchtlicher zäher Syrup, wahrscheinlich polymerisirter Ester.

Itaconester und Diazoessigmethylester vereinigen sich in molekularen Mengen angewandt, quantitativ schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur. Die Farbe wird immer blasser, nach drei bis vier Tagen ist die Masse ganz zähflüssig und erstarrt zu einer schönen weissen Masse, welche aus fast reinem Additionsprodukt besteht, wie durch den Schmelzpunkt konstatirt wurde.

Pyrazolindicarbonessigsäuretrimethylester.



Das Additionsproduct wurde aus kochendem Aether zwei Mal umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet.

I. 0.1823 gr Substanz gaben mit $PbCrO_4$ im Schiffchen verbrannt 0.3095 gr CO_2 und 0.0903 gr H_2O.

II. 0.1576 gr Subst. gaben mit CuO verbrannt 15.7 ccm N bei 10° 714 mm 0°.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_6$			gefunden	
			I.	II.
C 120	46.51		46.30	—
H 14	5.43		5.50	—
N 28	10.85		—	11.19%
O 96	37.21		—	—
258	100.00			

Der vorliegende Pyrazolindicarbonessigsäuremethylester ist in Ligroin unlöslich, ziemlich leicht löslich in absolutem, wie in verdünntem Alkohol, aus denen er jedoch nicht auskrystallisirt. In kochendem Wasser löst er sich ziemlich leicht und krystallisirt hieraus in wunderschönen Nädelchen.

Sowohl die Krystalle aus Wasser, als auch aus

Aether, aus dem er in farblosen sammtartigen Nädelchen sich abscheidet, zeigen den Schmelzpunkt 92°.

Erhitzt man den Ester im Vacuum auf 180–200°, so spaltet er analog den andern Additionsprodukten von Diazoessigaether und ungesättigten Säureestern, seinen Stickstoff glatt ab und es destillirt beim nachherigen Fractioniren ein helles Öl zwischen 190–200° bei 35 mm über. So wurden aus 20 gr Additionsproduct 14 gr Destillat erhalten, das absolut nicht erstarrte, selbst nicht nach wochenlangem Stehen in der Winterkälte. Eine Probe entfärbte in alkalischer Lösung sofort Permanganat, ein Zeichen, dass im Destillate eine ungesättigte Verbindung vorhanden. Dies musste der Fall sein, wenn die in der Einleitung[1]) auseinandergesezte Vermutung richtig, das das Additionsprodukt, als verwandt mit dem Acrylsäureadditionsproducte, bei der Stickstoffabspaltung, gleich diesem in zwei verschiedene Körper, einem ungesättigten Säureester und ein Trimethylenderivat zerfalle.

Das Destillat wurde verseift und nach dem Ansäuern mit Aether ausgezogen, zunächst acht Mal. Beim teilweisen Abdestilliren desselben scheiden sich wasserhelle Kryställchen ab, die herausgefangen, nach dem Trocknen auf Thon sich ziemlich beständig gegen Permanganat erwiesen. Die beiden ersten durch fractionirte Krystallisation erhaltenen Krystalle, wurden nochmals aus viel Aether umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet. Ueber 180° wurde die Farbe etwas gelblich, Schmelzpunkt 201° unter Zersetzung.

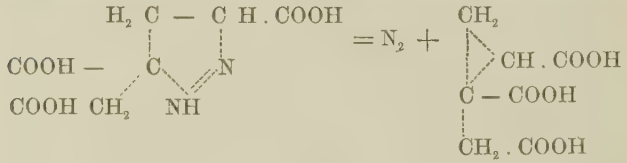
0.1955 gr Subst. ergaben mit Pb Cr O_4 verbrannt 0.3204 gr CO_2 und 0.0784 gr Wasser.

Berechnet für $C_7 H_8 O_6$	gefunden
C 44.68	44.69%
H 4.26	4.45%

Eine Probe blieb in alkal. Lösung nun beständig

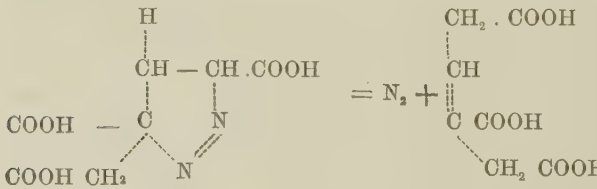
[1]) Pag. 18.

gegen Permanganat. Hiernach nun stellt dieser Körper das Trimethylenderivat vor, nämlich wahrscheinlich



die Trimethylendicarbonessigsäure.

Die lezte Krystallisation entfärbt schon Permanganat in grösseren Mengen, doch zieht man erst die Mutterlauge vom Verseifen noch öfters mit Aether aus, erhält man eine etwas gelbbraune ölige Säure, die nur sehr langsam erstarrt und Permanganat in grossen Mengen entfärbt. Sie ist offenbar sehr leicht löslich in Wasser und konnte wegen der geringen Menge nicht näher untersucht werden. Doch lässt ihr Verhalten gegen Permanganat keinen Zweifel, dass wir hier eine ungesättigte Säure vor uns haben, und zwar vermutlich, wie in der Einleitung schon gesagt, eine carboxylirte Hydromuconsäure.



β Carboxyhydromuconsäureester.

Citraconsäuremethylester und Diazoessigmethylester.

Die Citraconsäure wurde nach Fittig[1]) dargestellt. 500 gr Citronensäure wurden verarbeitet und beim Fractioniren 140 gr zwischen 198 und 208° überdestillirtes Citraconsäureanhydrid erhalten. Ein Teil hie-

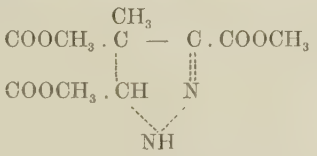
[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 188. 72.

von wurde mit wenig Wasser durchgeschüttelt und im Vacuum krystallisirte dann die Säure aus. Diese wurde mit Methylalcohol und gasförmiger Salzsäure esterificirt und der reine Citraconsäuremethylester beim Fractioniren im Vacuum als ein bei 15 mm Druck, zwischen 110—112° destillirendes, farbloses Öl von angenehmem Geruch erhalten.

Die Addition von Diazoessigmethylester und Citraconsäuremethylester verläuft viel schwieriger als beim isomeren Itaconester. Die Addition beginnt erst bei höherer Temperatur und ist mit einer nicht geringen Stickstoffentwicklung verbunden. Desshalb wurde stets etwas Diazoessigester mehr, als die molecularen Mengen verlangten, zugegeben. Meist wurde so verfahren, dass 4.0 gr Citraconester und 3.6 gr Diazoessigester am Rückflusskühler im Ölbade, das auf 105° vorgewärmt war, erhitzt wurden unter langsamem Steigern der Temperatur bis 120°. Hierbei musste, ähnlich wie bei der Zimmtaetheraddition auf die Stickstoffentwicklung geachtet werden; wurde sie zu stark, wurde mit Wasser gekühlt. Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen wurde erkalten lassen, und auf Aussaat hin scheidet sich innerhalb kurzer Zeit ein Teil des Additionsproduktes aus. Die Mutterlauge wurde von neuem erhitzt, bis die Farbe röthlich gelb wurde, dann schied sich nach einiger Zeit eine neue Menge Krystalle aus.

Die Ausbeute an Additionsprodukt beträgt ungefähr 30 % der Theorie.

Methyltrimethylentricarbonsäuremethylester.



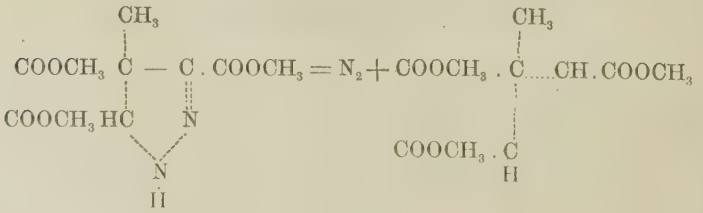
Derselbe wurde aus kochendem Aether zwei Mal umkrystallisirt und hieraus in schönen weissen Krystallen erhalten. Dieselben wurden im Vacuum getrocknet und schmolzen bei 87—88°.

I. 0.2083 gr Subst. gaben mit Bleichromat verbrannt 0.3549 gr CO_2 und 0.1037 gr Wasser.
II. 0.1633 gr Subst. gaben mit CuO verbrannt 16.5 ccm N bei 10° und 716 mm Druck bei 0°
III. 0.1661 gr Subst. gaben mit CuO verbrannt 16.3 ccm N bei 11° und 716 mm bei 0°.

Berechnet für C_{10} H_{14} O_6 N_2		gefunden		
		I.	II.	III.
C 120	46.51	46.49	—	—
H 14	5.43	5.53	—	—
N 28	10.85	—	11.36	11.02
O 96	37.21	—	—	—
258	100.00			

Der vorliegende Methylpyrazolintricarbonsäuremethylester ist isomer mit dem vorhin beschriebenen Pyrazolindicarbonessigsäuremethylester. Er löst sich in heissem Wasser viel leichter, als letzterer und ist infolge dessen auch viel schwieriger hieraus krystallisirt zu erhalten.

Erhitzt man das Additionsproduct im Metallbade im Vacuum auf 170—190°, so wird der Stickstoff glatt abgespalten. Beim Fractioniren destillirt die Hauptmenge bei 200—220° und 65 mm Druck über. Aus 10 gr wurden 7.5 gr Destillat erhalten. Dasselbe erstarrt vollständig beim Stehen und ist im Rohzustand schon beständig gegen Permanganat in alkalischer Lösung, beides Zeichen, dass hier, im Gegensatze zum Itaconadditionsprodukte, ein einheitlicher Körper, ein Trimethylenderivat vorliegt.



Methyltrimethylentricarbonsäureester.

Aus heissem Wasser umkrystallisirt zeigte er den Schmelzpunkt 77°. Er löst sich auch leicht in Aether.

Nach dreitägigem Trocknen im Vacuum ergaben 0.1705 gr Substanz mit Bleichromat verbrannt

0.3240 gr CO_2 und 0.0964 gr H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_6$			gefunden
C	130	52.17	51.83%
H	14	6.09	6.28%
O	96	41.74	—
	230	100.00	

Der restirende Ester wurde in der gewöhnlichen Weise mit Aetznatron verseift und nach dem Ansäuern die neue Säure mit Aether ausgezogen. Nach Abdestilliren desselben und Stehen im Vacuum schied sich die Methyltrimethylentricarbonsäure als fester Körper aus.